

BEST AVAILABLE COPY

T 3/9/1

3/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011580289 **Image available**

WPI Acc No: 1997-556770/ 199751

XRAM Acc No: C97-177813

XRPX Acc No: N97-464058

Surface processing equipment e.g. CVD apparatus used in semiconductor device manufacture - forms silicon dioxide film on wafer by reaction of tetraethyl-orthosilicate gas, and steam heated by microwave, supplied through respective first and second gas supply paths

Patent Assignee: MITSUBISHI ELECTRIC CORP (MITQ); MITSUBISHI DENKI KK (MITQ)

Inventor: NAKAO S

Number of Countries: 002 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9270421	A	19971014	JP 9678885	A	19960401	199751 B
US 5868849	A	19990209	US 96711330	A	19960906	199913
US 6171662	B1	20010109	US 96711330	A	19960906	200104
			US 98208480	A	19981210	

Priority Applications (No Type Date): JP 9678885 A 19960401

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9270421	A		11	H01L-021/31	
US 5868849	A			C23C-016/00	
US 6171662	B1			C23C-016/00	Div ex application US 96711330 Div ex patent US 5868849

Abstract (Basic): JP 9270421 A

The equipment (100) comprises several first and second gas supply paths (106,107) which are arranged alternately.

Tetra:ethyl-orthosilicate gas and the steam, are supplied near the surface of a wafer (1) to be processed, through first and second gas supply paths, respectively. Only the steam passed through the second gas supply path is heated, by selective irradiation of microwave generated by a microwave generator (103). The reaction between the supplied tetra:ethyl-orthosilicate gas and the steam takes place, resulting in the formation of silicon oxide film on the surface of the wafer.

ADVANTAGE - Minimises leak current. Facilitates forming superior silicon oxide film on wafer with excellent dielectric strength.

Controls chemical vapour deposition reaction, precisely.

Dwg.1/5

Title Terms: SURFACE; PROCESS; EQUIPMENT; CVD; APPARATUS; SEMICONDUCTOR; DEVICE; MANUFACTURE; FORM; SILICON; DI; OXIDE; FILM; WAFER; REACT; TETRA; ETHYL; ORTHOSILICATE; GAS; STEAM; HEAT; MICROWAVE; SUPPLY; THROUGH; RESPECTIVE; FIRST; SECOND; GAS; SUPPLY; PATH

Index Terms/Additional Words: TEOS

Derwent Class: L03; U11

International Patent Class (Main): C23C-016/00; H01L-021/31

International Patent Class (Additional): C23C-016/44; C23F-004/00; H01L-021/205; H01L-021/3065

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L04-C12A; L04-D01

Manual Codes (EPI/S-X): U11-C05B7; U11-C09B

Derwent Registry Numbers: 1694-P

?

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-270421

(43)公開日 平成9年(1997)10月14日

(51)Int.Cl. ⁸	級別記号	片内登録番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/31			H 0 1 L 21/31	B
C 2 3 C 16/44			C 2 3 C 16/44	D
C 2 3 F 4/00			C 2 3 F 4/00	A
H 0 1 L 21/205			H 0 1 L 21/205	
21/3065			21/302	B

審査請求 未請求 請求項の数24 OL (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平8-78835

(22)出願日 平成8年(1996)4月1日

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 中尾 修治

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

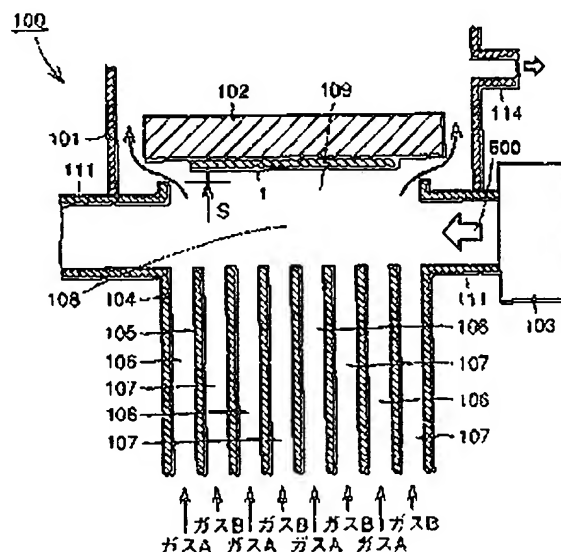
(74)代理人 弁理士 深見 久郎 (外3名)

(54)【発明の名称】 表面処理装置および表面処理方法

(57)【要約】

【課題】 CVD反応を精密に制御して段差被覆性に優れた薄膜の形成を可能とする表面処理装置および表面処理方法を提供する。

【解決手段】 ウェハ1の表面近傍に、マイクロ波220によって加熱されないTEOSを供給するための第1ガス供給路106と、ウェハ1の表面近傍にマイクロ波220によって加熱されるH₂Oを供給するための第2ガス供給路107と、TEOSとH₂Oとを反応させて、ウェハ1の表面にSiO₂の成膜を行なうために、ウェハ1を表面近傍において、第1ガス供給路から供給されるTEOSと、第2ガス供給路から供給されるH₂Oガスとに、マイクロ波220を照射して、H₂Oのみを選択的に加熱するためのマイクロ波発生装置103とを有している。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 大気圧雰囲気下において、加工対象物の表面処理を行なう表面処理装置であって、前記加工対象物の表面近傍に、電磁波によって加熱されない第1ガスを供給するための第1ガス供給路と、前記加工対象物の表面近傍に、電磁波によって加熱される第2ガスを供給するための第2ガス供給路と、前記加工対象物の表面近傍において、前記第1ガスと前記第2ガスとを反応させて、前記加工対象物の表面処理を行なうために、前記第1ガス供給路から供給される前記第1ガスと、前記第2ガス供給路から供給される前記第2ガスとに電磁波を照射して、前記第2ガスのみを選択的に加熱するための電磁波発生装置と、を備えた、表面処理装置。

【請求項2】 前記表面処理装置は、前記第1ガス供給路と前記第2ガス供給路とが交互に複数配設された、請求項1に記載の表面処理装置。

【請求項3】 前記電磁波発生装置は、マイクロ波を発生するマイクロ波発生装置である、請求項1に記載の表面処理装置。

【請求項4】 前記表面処理装置は、前記第1ガス供給路の出口の領域および前記第2ガス供給路の出口の領域に、前記第1ガス供給路から供給される前記第1ガスと前記第2ガス供給路から供給される前記第2ガスとを混合するガス混合室をさらに備え、前記混合室に、前記電磁波発生装置が設けられた、請求項3に記載の表面処理装置。

【請求項5】 前記第1ガス供給路と前記第2ガス供給路とは、それぞれ出口近傍において電磁波を透過する誘電体部材によって供給路が規定され、前記誘電体部材によって仕切られた前記第1ガス供給路と前記第2ガス供給路の領域に、前記電磁波発生装置が設けられた、請求項3に記載の表面処理装置。

【請求項6】 前記誘電体部材は、セラミック、石英のいずれかである、請求項5に記載の表面処理装置。

【請求項7】 大気圧雰囲気下において、加工対象物の表面に膜形成を行なう表面処理装置であって、前記加工対象物の表面近傍に、電磁波によって加熱されない第1ガスを供給するための第1ガス供給路と、前記加工対象物の表面近傍に、電磁波によって加熱される第2ガスを供給するための第2ガス供給路と、前記加工対象物の表面近傍において、前記第1ガスと前記第2ガスとを反応させて、前記加工対象物の表面に膜形成を行なうために、前記第1ガス供給路から供給される前記第1ガスと、前記第2ガス供給路から供給される前記第2ガスとに電磁波を照射して、前記第2ガスのみを選択的に加熱するための電磁波発生装置と、を備えた、表面処理装置。

【請求項8】 大気圧雰囲気下において、加工対象物の

2

表面に対してエッチング処理を行なう表面処理装置であって、

前記加工対象物の表面近傍に、電磁波によって加熱されない第1ガスを供給するための第1ガス供給路と、

前記加工対象物の表面近傍に、電磁波によって加熱される第2ガスを供給するための第2ガス供給路と、

前記加工対象物の表面近傍において、前記第1ガスと前記第2ガスとを反応させて、前記加工対象物の表面に対してエッチング処理を行なうために、前記第1ガス供給路から供給される前記第1ガスと前記第2ガス供給路から供給される第2ガスとに電磁波を照射して、前記第2ガスのみを選択的に加熱するための電磁波発生装置と、を備えた、表面処理装置。

【請求項9】 加工対象物の表面処理方法であって、大気圧雰囲気下において、前記加工対象物の表面近傍に、電磁波によって加熱されない第1ガスと、電磁波によって加熱される第2ガスとを送り出す供給工程と、前記第1ガスと前記第2ガスとに電磁波を照射し、前記第2ガスのみを選択的に加熱する選択加熱工程と、

前記第1ガスと、加熱された前記第2ガスとの反応により、前記加工対象物の表面処理を行なう表面処理工程と、を備えた、表面処理方法。

【請求項10】 前記選択加熱工程は、前記第1ガスと前記第2ガスとが分離された状態で行なわれる、請求項9に記載の表面処理方法。

【請求項11】 前記選択加熱工程は、前記第1ガスと前記第2ガスとが混合された状態で行なわれる、請求項9に記載の表面処理方法。

【請求項12】 前記第1ガスは、前記第2ガスと反応する第1反応ガスと、前記第2ガスと反応しない第1キャリアガスとを含み、前記第2ガスは、

前記第1ガスと反応する第2反応ガスと、前記第1ガスと反応しない第2キャリアガスとを含む、請求項9に記載の表面処理方法。

【請求項13】 前記電磁波は、マイクロ波である、請求項9に記載の表面処理方法。

【請求項14】 前記表面処理工程は、前記加工対象物の表面に成膜処理を行なう、請求項12に記載の表面処理方法。

【請求項15】 前記第1反応ガスは、シラン化合物、有機シラン化合物のいずれかである、請求項14に記載の表面処理方法。

【請求項16】 前記シラン化合物は、シラン、ジシラン、トリシランおよびジクロロシランからなるグループから選択された少なくとも1つの材料である、請求項15に記載の表面処理方法。

【請求項17】 前記有機シラン化合物は、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、ジアセトキシジブトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、

ヘキサエチルジシロキサン、トリエトキシシランおよびテトラメチルシクロトリシロキサンからなるグループから選択された少なくとも1つの材料である、請求項15に記載の表面処理方法。

【請求項18】 前記第1反応ガスは、 H_2 、 O である。請求項14に記載の表面処理方法。

【請求項19】 前記第1反応ガスおよび前記第2反応ガスは、希ガスである。請求項14に記載の表面処理方法。

【請求項20】 前記希ガスは、窒素、アルゴンおよびキセノンからなるグループから選択された少なくとも1つのガスである。請求項19に記載の表面処理方法。

【請求項21】 前記希ガスは、アルゴン、キセノンのいずれかである。請求項20に記載の表面処理方法。

【請求項22】 前記表面処理工程は、前記加工対象物の表面にエッチング処理を行なう。請求項9に記載の表面処理方法。

【請求項23】 前記第1ガスは、 F_2 ガスである。請求項22に記載の表面処理方法。

【請求項24】 前記第2ガスは、 H_2 、 O である。請求項23に記載の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、表面処理装置および表面処理方法に関し、より特定のには、加工対象物の表面処理の改善を図る表面処理装置および表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の半導体装置の製造過程においては、さまざまな表面処理が行なわれ、その代表的なものとして、成膜処理とエッチング処理とを挙げることができる。成膜処理には、CVD法やスパッタ法などがある。

【0003】ここで、従来のプラズマCVD装置の一例について、図5を参照して説明する。

【0004】従来のプラズマCVD装置300は、真空排気装置312によって真空排気される真空容器304内に、電極306とホルダ電極308とを対向させて収納している。ホルダ電極308は接地されている。ホルダ電極308上には、表面に成膜処理を施す基板302が載せられている。基板302は、たとえばホルダ電極308内のヒータ310によって加熱される。

【0005】真空容器304内には、電極306に繋がるガス導入部314を經由して原料ガス320が導入される。原料ガス320には、たとえば SiH_4 （シラン）+ H_2 、 O 等、近年は処理の低温化および酸化シリコン膜の平坦化から、TEOS（テトラエトキシシラン）+ H_2 、 O などが用いられている。

【0006】このプラズマCVD装置300においては、ガス導入部314に、ガス源322からTEOSを供給し、ガス源324から H_2 、 O を供給するように構成されている。ここで、TEOSおよび H_2 、 O の供給路には、マスフローコントローラ326、328が設けられ、さらにTEOSの供給路には、TEOSを気化させるためのヒータ330が設けられている。

【0007】電極306とホルダ電極308との間には、マッチングボックス316を介して高周波電源318から高周波電力が供給される。高周波電力は、連続した正弦波が用いられ、その周波数は、一般的には13.56MHzである。

【0008】このようなプラズマCVD装置において、真空容器304内に上記のような原料ガス320を導入して真空容器304内をたとえば数百mTorr程度にするとともに、電極306に高周波電源318から高周波電力を供給すると、両電極306、308間で高周波放電が生じてプラズマ332が発生する。

【0009】このとき、マッチングボックス316内には、一般的にブロッキングコンデンサが含まれており、そこに電子がたまり、電極306は負に帯電する。すると、プラズマ332中の正イオンが電極306に向かって加速されて、電極306に衝突し、これによって電子が生成され、この電子がプラズマ332を維持するように働く。

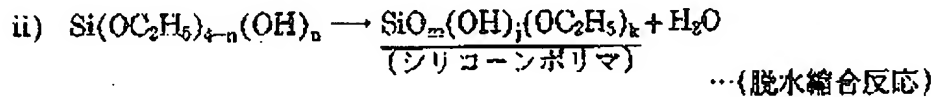
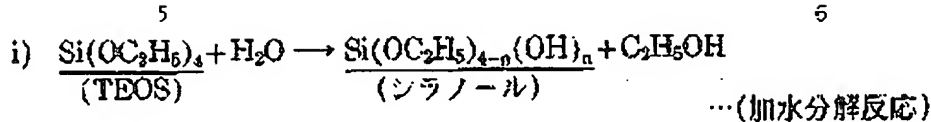
【0010】このようにして、プラズマ332によって、原料ガス320が活性化され、化学反応が進み、基板302の表面に、酸化シリコン（ SiO_2 ）膜が形成される。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】ここで、上述したTEOSと H_2 、 O との反応は下記に示す化学式によって表わすことができる。

【0012】

【化1】



【0013】TEOSとH₂Oとの反応系では、まず (i) に示す加水分解反応によりシラノールが生成される。その後、このシラノールが (ii) に示す脱水縮合反応により、中間体として、適当な分子重を持つシリコンポリマとなる。このシリコンポリマが、加工対象物の表面に付着し、液体となって、基板表面の成膜の平坦化を実現させる。その後、さらにこのシリコンポリマが、(iii) に示すように、さらに脱水し、SiO₂ となって、基板表面にSiO₂ が成膜される。

【0014】しかしながら、上述したプラズマCVD装置における反応においては、数eVの電子により、化学反応が起こされるため、原料ガスの分子は、多種の分子に分解される。このため、上述したような欲しい反応のみを選択的に行なうことは、実際には非常に困難である。

【0015】TEOSとH₂Oの反応によるSiO₂ の成膜では、TEOSをもとの分子の形のままで、それにH₂Oを高湿の状態で反応させることにより、シラノールを生成させることが重要である。

【0016】しかし、プラズマにより、原料ガスが分解した場合、部分的に上述した(i)の反応が励起されるものの、たとえば、TEOSが小さく分解されたSi、SiOと、H₂Oとの分解により発生するOが直接反応して、中間体としてシラノールを生成せずに、SiO₂ が生成される反応が大部分となり、実際には、シリコンポリマによる、形成膜の平坦性を確保することが不十分であるといった問題点があった。

【0017】さらに、上述したプラズマCVD装置においては、シラノールの生成が少なく、SiO₂ として気相状態から基板表面に付着する割合が大きいため、基板を低温(〜120℃)にして、シラノールの脱水縮合速度を抑えなければ、成膜の平坦性を確保することができなかった。

【0018】このように低温基板に形成されたSiO₂ 膜は反応が不十分であるため、OH基を大量に含んでおり、リーク電流が大きく、絶縁耐性が低いなどの欠陥がある。

【0019】また、膜質の改善のため、成膜後の熱処理(300〜400℃)を行なうと、膜質は改善されるも

の、体積収縮が起こり、膜内に大きな引張り応力が生じ、クラック等が発生する。

【0020】したがって、この発明の1つの目的は、CVD反応を精密に制御し、たとえば、半導体装置の製造において要求される、段差被覆性に優れた薄膜を形成することのできる表面処理装置および表示処理方法を提供することにある。

【0021】さらに、この発明の他の目的は、たとえば、半導体装置の製造において、精度よく加工対象物の表面のエッチングを行なうことのできる表面処理装置および表面処理方法を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】この発明に基づいた表面処理装置においては、大気圧雰囲気下において、加工対象物の表面処理を行なう表面処理装置であって、加工対象物の表面近傍に、電磁波によって加熱されない第1ガスを供給するための第1ガス供給路と、加工対象物の表面近傍に、電磁波によって加熱される第2ガスを供給するための第2ガス供給路と、加工対象物の表面近傍において、第1ガスと第2ガスを反応させて加工対象物の表面処理を行なうために、第1ガス供給路から供給される第1ガスと、第2ガス供給路から供給される第2ガスとに電磁波を照射して第2ガスのみを選択的に加熱するための電磁波発生装置とを有している。

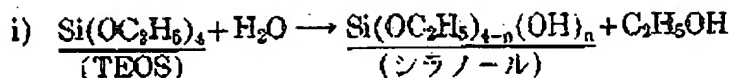
【0023】また、好ましくは、第1ガス供給路と第2ガス供給路とが交互に複数配設されている。また、さらに好ましくは、上記電磁波発生装置はマイクロ波発生装置である。

【0024】上記構成よりなる表面処理装置において、たとえば第1ガスとしてTEOSを含むガスを用い、第2ガスとしてH₂Oを含むガスを用いた場合、電磁波発生装置から発生されるマイクロ波によって、加工対象物の表面近傍において、第2ガスのH₂Oのみを選択的に加熱することが可能となる。

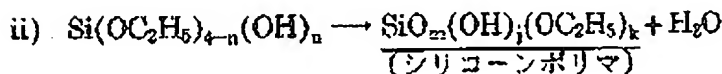
【0025】したがって、第1ガスのTEOSの分子の解離はほとんど起こらないため、

【0026】

【化2】



…(加水分解反応)



…(脱水縮合反応)



【0027】に示す反応を確実に進行することが可能となる。その結果、中間体であるシラノールを確実に生成することが可能となり、平坦性に優れた SiO_2 膜の成膜が可能となる。また、 SiO_2 の焼成が成膜中に連続的に行なわれるため、リーク電流が小さく、絶縁性に優れた SiO_2 膜の成膜が可能となる。

【0028】一方、第1ガスとして F_2 ガスを含むガスを用い、第2ガスとして H_2O を含むガスを用いた場合、電磁波発生装置から発生されるマイクロ波によつて、第2ガスの H_2O のみを選択的に加熱することが可能となり、 HF 蒸気を用いずに、

【0029】

【化3】



【0030】に示す反応を行なうことが可能となる。その結果、気水 HF を用いた、選択酸化膜エッチングを安全に行なうことが可能となる。

【0031】また、上記表面処理装置において、第1ガス供給路の出口および第2ガス供給路の出口の領域に、第1ガス供給路から供給される第1ガスと第2ガス供給路から供給される第2ガスを混合するガス混合室をさらに備え、このガス混合室に電磁波発生装置が設けられている。この構成を用いることにより、ガス混合室内において上述した反応を起こさせることが可能となる。

【0032】また、好ましくは、上記表面処理装置において、第1ガス供給路と第2ガス供給路とは出口近傍において、電磁波を透過する誘電体部材によって供給路が規定され、誘電体部材によって仕切られた第1ガス供給路および第2ガス供給路の領域に電磁波発生装置が設けられており、たとえば、誘電体部材には、セラミックや石英などが用いられている。

【0033】この構造を用いることによって、たとえば

第1ガスと第2ガスとの反応性が高い場合においては、予め第2ガスのみを電磁波発生装置を用いて加熱し、加熱した後に第1ガスと第2ガスを混合させることによつて、たとえば上述したような成膜反応およびエッチング反応を加工対象物の表面近傍で行なうことが可能となる。

【0034】次に、この発明に基づいた表面処理方法においては、大気圧雰囲気下において、加工対象物の表面近傍に電磁波によって加熱されない第1ガスと電磁波によって加熱される第2ガスを送り出す供給口と、第1ガスと第2ガスとに電磁波を照射し、第2ガスのみを選択的に加熱する選択加熱工程と、第1ガスと加熱された第2ガスとの反応により加工対象物の表面処理を行なう表面処理工程とを備えている。

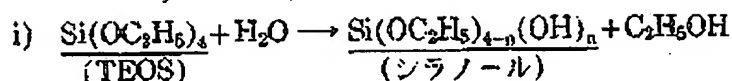
【0035】また、好ましくは、選択加熱工程は、第1ガスと第2ガスとが分離された状態で行なわれる。また、好ましくは、第1ガスは、第2ガスと反応する第1反応ガスと第2ガスと反応しない第1キャリアガスとを含み、前記第2ガスは、第1ガスと反応する第2反応ガスと第1ガスと反応しない第2キャリアガスとを含んでいる。

【0036】上記方法よりなる表面処理方法において、たとえば第1反応ガスとして、有機シラン化合物として、 TEOS を用い、第2反応ガスとして H_2O を用い、第1および第2キャリアガスとして希ガスを用いた場合に、電磁波発生装置から発生させるたとえばマイクロ波によつて、第2反応ガスの H_2O のみを選択的に加熱することができる。

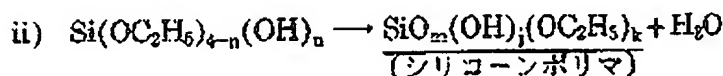
【0037】したがって、第1反応ガスの TEOS の分子の解離はほとんど起こらないため、

【0038】

【化4】



…(加水分解反応)



…(脱水縮合反応)



【0039】に示す反応を確実に進行することが可能となる。その結果、中間体であるシラノールを確実に生成することが可能となり、平坦性に優れた SiO_2 膜の成膜が可能となる。また、 SiO_2 の焼成が成膜中に連続的に行なわれるため、リーク電流が小さく絶縁耐性に優れた SiO_2 膜の成膜が可能となる。

【0040】また、上記表面処理方法において、第2キャリアガスとして、 H_2 、 O の質量よりも重いアルゴンまたはキセノンなどの希ガスを用いることによって、加熱された H_2 、 O 分子の衝突によるエネルギー損失が低減し、 H_2 、 O が冷却されずに加工対象物近傍の反応空間に到達させることが可能となる。

【0041】一方、第1ガスとして F_2 ガスを含むガスを用い、第2ガスとして H_2 、 O を含むガスを用いた場合、電磁波発生装置から発生されるマイクロ波によって、第2ガスの H_2 、 O のみを選択的に加熱することが可能となり、 HF 蒸気を用いずに、

【0042】

【化5】



【0043】の反応を起こさせることができる。その結果、無水 HF を使った選択酸化膜エッチングを安全に行なうことが可能となる。

【0044】また、上記表面処理方法において、選択加熱工程は、第1ガスと第2ガスとが分離された状態で行なわれる。

【0045】これにより、第1ガスと第2ガスとの反応性が高い場合においても、安定した状態で選択加熱工程を行なうことが可能となる。

【0046】

【発明の実施の形態】

（実施の形態1）まず、この発明に基づいた表面処理装置を枚葉式の常圧CVD装置に適用した実施の形態について、図1～図3を参照して説明する。

【0047】まず、図1を参照して、この常圧CVD装置100の断面構造について説明する。チャンバ101内には、ウェハ1を吸引固定し、内部に加熱・冷却装置を含むホルダ102が設けられている。ホルダ102の下方には、反応ガス導出口109、ガス反応室108が

設けられている。

【0048】ガス反応室108の下方には、電磁波によって加熱されないガスAをガス反応室へ供給するガスA供給路106と、電磁波によって加熱されるガスBをガス反応室108へ供給するガスB供給路107とが仕切板105によって仕切られ、ガスA供給路106とガスB供給路とが交互に配置された分散板104が設けられている。

20 【0049】この分散板104の詳細な構造は、図2の斜視図に示すように、電磁波発生装置103から照射される電磁波500をガス反応室108へ導くための電磁波誘導管111が設けられ、本実施の形態における分散板104の大きさは、 $L \sim 40 \text{ cm}$ 、 $W \sim 40 \text{ cm}$ 、 $H \sim 10 \text{ cm}$ 程度の大きさを有している。

【0050】なお、ウェハ1とガス反応室108までの距離（S）は、3mm程度が好ましい。

【0051】また、ガスAとガスBとの反応性が高い場合には、図3に示す常圧CVD装置150を用いることによっても効果的である。

30 【0052】図3に示す常圧CVD装置150は、ガス反応室108の構造を除き、図1に示す常圧CVD装置100と同じ構造を有している。

【0053】この常圧CVD装置150のガス反応室108内には、ガスA供給路106とガスB供給路107とをガス反応室108内において、誘電体仕切板によってさらに仕切られている。

【0054】ここで、誘電体仕切板112は、電磁波発生装置103から発生される電磁波を透過する材料で形成されており、たとえば石英、セラミックなどで形成されている。

【0055】したがって、このような構造を有する場合、ガス反応室108内においても、ガスAとガスBとは混合することなく電磁波発生装置103から照射される電磁波500によって、ガスBのみが選択的に加熱され、反応ガス導出口109において始めてガスAとガスBとが反応することになる。

【0056】なお、図1に示す常圧CVD装置100および図3に示す常圧CVD装置150のどちらの装置においても、ホルダ102の上方にガスを排出するための

11

ガス排出路114が設けられている。

【0057】次に、上述した常圧CVD装置100または常圧CVD装置150を用いたウェハ1へのSiO₂膜の成膜の具体例について説明する。

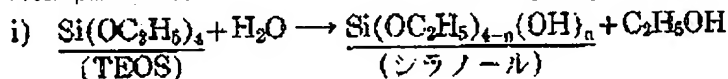
【0058】まず、ガスA、ガスB、および常圧CVD装置100の条件を以下に示す。

ガスA

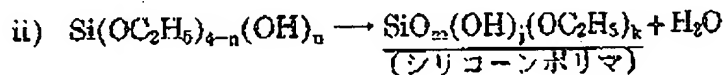
第1反応ガス

TEOS (テトラエトキシシラン) 流量0.5 SLM
(standard liter per minute)

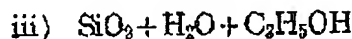
*10 【化6】



…(加水分解反応)



…(脱水縮合反応)



【0060】が行なわれる。次に、成膜結果を以下に示す。

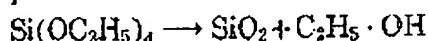
- ・SiO₂の成長速度 0.5 μm/分
- ・膜の面内均一性 ±2%
- ・膜質 屈折率n=1.50
- ・膜応力(引張り) 0.5×10⁹ dyn/cm²
- ・6:3BHF(エッチレート) 0.12 μm/min
- ・絶縁破壊電界 9.5 MV/cm
- ・リーク電流 200 pA/cm²
- (膜厚0.1 μm, 電界6 MV/cm)

ここで、ガスBのH₂Oのみをマイクロ波を用いて加熱し、TEOSの温度を上げずに反応させる理由について説明する。

【0062】H₂Oに十分な反応性を与えるためには、H₂Oの温度を600℃以上に上げる必要がある。一方、TEOSについては、TEOSを高温にすると、～500℃以上においては、熱分解反応により、

【0063】

【化7】



【0064】の反応が進行する。すなわち、TEOSを昇温すると、気相中においてSiO₂を生成する反応が進むため、成膜の平坦化のために必須であるシラノールを生成する反応が抑制されることになる。また、生成膜表面で、SiO₂の組成が、本来ならばシラノール重合体を大部分とすべきものが、固相であるSiO₂を含んだものとなり、流動性が劣化することで平坦化特性の劣

12

*第1キャリアガス Xe 流量5.0 SLM

ガスB

第1反応ガス H₂O 流量1.0 SLM

第2キャリアガス Xe 流量5.0 SLM

電磁波

マイクロ波 マイクロ波電力 200 W

ホルダ温度 350℃

以上の条件でガスAとガスBとを反応させた場合、

【0059】

化を招いてしまう。

【0065】したがって、十分な平坦化特性を得るためには、H₂Oのみの温度を上げ、かつTEOSの温度は上げないことが重要となる。

【0066】次に、マイクロ波を用いてH₂Oを加熱する理由については、H₂Oのみを加熱して、TEOSを加熱しない状況を作り出すためには、1つの方法として、ガスAとガスBとのそれぞれのガス導入経路を分離して、H₂Oの導入経路において、H₂Oの加熱を行なえばよいと考えられる。しかし、その加熱部がウェハ表面より離れており、ウェハ表面が低温に保たれている場合に、ウェハ表面からH₂Oの加熱部の間で、加熱されたH₂Oが冷却され、ウェハ表面でH₂Oに必要な温度が得られなくなってしまう。

【0067】これを回避するための方法としては、ウェハ表面までのガス経路をすべて高温にすることが考えられる。しかし、このようにした場合には、ウェハ表面に導入されるTEOSの温度も上昇することになり、H₂Oのみを加熱するという要求を満たすことができない。

【0068】また、ウェハ表面の温度は、ウェハに形成される膜の特性によって決定される場合があり、たとえばアルミニウム多層配線工程における成膜工程においては、ウェハ表面の温度を450℃以上に上げることは不可能である。

【0069】以上の次第で、ウェハ表面もしくはその近傍において、H₂Oの温度のみを上昇する方法としては、マイクロ波を用いる加熱が最適と考えられる。

【0070】上述したように、本実施例においては、マイクロ波を用いて、H₂Oの温度のみを600～800

℃に加熱するのみであるため、TEOSの分子の解離はほとんど起こらずに、必要とするシラノールの生成反応を十分生じさせることができる。その結果、従来の成膜に比べて、平坦性に極めて優れたSiO₂膜の形成が可能となる。

【0071】また、SiO₂膜として形成されるものとなる生成分としてシラノールが選択的に形成されるため、ウェハでの脱水縮合速度を大きくしても、フローを妨げる他のものが残っていないので、フローし得る分子量のポリマが大部分となる状態が成膜中の膜の表面で実現される。その結果、300～400℃での成膜条件において、従来以上の平坦性を実現させることができ *

＊。また、300～400℃という高温でSiO₂膜の焼成が、SiO₂の成膜中に連続的に行なわれるため、リーク電流が小さく、絶縁耐性に優れた膜が低い応力で形成することが可能となる。

【0072】なお、上記第1反応ガスとして、TEOS（テトラエトキシシラン）を用いた場合について説明したが、TEOSに限らず、下記の表1に示すシラン化合物および有機シラン化合物を用いることによっても同様の作用効果を得ることができる。

【0073】

【表1】

シラン化合物	SiH ₄	シラン
	Si ₂ H ₆	ジシラン
	Si ₃ H ₈	トリシラン
	Si ₂ H ₅ Cl ₂	ジクロルシラン
有機シラン化合物	Si(OC ₂ H ₅) ₄	TEOS テトラエトキシシラン
	Si(OCiPr) ₄	TMOS テトラメトキシシラン
	Si(OCH ₃) ₂ (OC ₄ H ₉) ₂	DADBS ジアセトキシジブトキシシラン
	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	HMDS ヘキサメチルジシロキサン
	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	HEDS ヘキサエチルジシロキサン
	Si(OC ₂ H ₅) ₃ H	トリエトキシシラン
	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Si} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	TMCTS テトラメチルシクロトリシロキサン

【0074】また、H₂Oの第2キャリアガスとして、X_eを用いたが、これは、従来のCVD装置において、H₂Oのキャリアガスとしては、N₂（質量28）が多く用いられている。しかし、マイクロ波によって加熱されたH₂O分子は、キャリアガス分子と衝突することでそのエネルギーを失ってしまう。そのため、H₂O分子は冷却されることになるが、たとえば相対的に質量の大きい分子との衝突では、1回の衝突で失うエネルギーが小さく、したがって、冷却されにくいことが物理的に明らか

である。

【0075】したがって、H₂O（質量18）よりも重いガスをキャリアガスとして用いれば、加熱されたH₂O分子が、冷却されずに、反応空間に到達することとなり、H₂Oのマイクロ波による加熱が有効に利用されることになる。したがって、本実施例においては、質量131のX_eを用いたが、その他に、質量40のArを用いることも可能である。

【0076】また、上記実施の形態1においては枚層式

の常圧CVD装置について述べたが、バッチ式、連続式のCVD装置においても同様の作用、効果を得ることができる。

【0077】(実施の形態2)次に、この発明に基づいた表面処理装置をエッチング装置に適用した場合について図4を参照して説明する。なお図4は、このエッチング装置200の断面構造を示す図である。

【0078】チャンバ201内には、ウェハ1を支持するホルダ202が設けられている。ホルダ202の上方には、反応ガス導出口213、反応ガス室208が設けら

れている。
【0079】反応ガス208の上方には、電磁波によって加熱されないガスAをガス反応室208へ供給するガスA供給路206と、電磁波によって加熱されるガスBをガス反応室208へ供給するガスB供給路207とが仕切板205によって仕切られ、ガスA供給路206とガスB供給路とが交互に配置された分散板204が設けられている。

【0080】このエッチング装置200においても、ガス反応室208内においては、誘電体材料からなる仕切板212によって、ガスA供給路206およびガスB供給路207とが、反応ガス導出口213に至るまで仕切られており、このガス反応室208に、電磁波200を照射するための電磁波配線装置203が設けられている。なお、誘導体仕切板212は、石英、セラミックなどに形成されている。

【0081】チャンバ201の下方には、ガスA供給路206およびガスB供給路207から送られてくるガスを外部へ排気するための除去装置215が設けられている。

【0082】上述した構成よりなるエッチング装置200においても、ガス反応室208において、電磁波200をガスAおよびガスBに照射することによって、ガスBのみを選択的に加熱することが可能となる。

【0083】次に、上述したエッチング装置200を用いた、ウェハ1表面の酸化膜エッチングの具体例について説明する。

【0084】まず、ガスA、ガスB、およびエッチング装置200の条件を以下に示す。

ガスA F₂ 流量1.0SLM

ガスB H₂O 0.1SLM

電磁波 マイクロ波 マイクロ波電力20W

ウェハ温度 100℃

上記条件においてガスAとガスBとの反応を行なった場合、

【0085】

【化8】



【0086】の反応が生じる。以下、エッチング結果を以下に示す。

【0087】エッチング速度BPSGの場合、1.0μm/分、熱酸化膜の場合0.01μm/分となる。

【0088】つまり、無水HFを使った選択酸化膜エッチングを行なうことが可能となる。このとき、HF蒸気を全く使用せずに選択酸化膜エッチングを行なうことができるため、ガス導入経路に耐食の配慮を行なうことがない。したがって、安全に選択酸化膜エッチングを行なうことが可能となる。

【0089】このように、F₂の温度を上げずに、H₂Oの温度のみを上げる理由としては、H₂Oの温度が低いと、上記反応が成立せず、H₂Oの温度が400℃以上になると上記反応が成立する。

【0090】一方、F₂の温度を上げてしまうと、Fラジカルが発生し、ガス導入系の配管を浸食してしまうという問題が生じてしまう。

【0091】したがって、H₂Oのみを選択的に上昇させることによって、上述した反応を安全に行なうことが可能となる。

【0092】今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0093】

【発明の効果】この発明に基づいた表面処理装置においては、たとえば第1ガスとしてTEOSを含むガスを用い、第2ガスとしてH₂Oを含むガスを用いた場合、電磁波発生装置から発生されるマイクロ波によって、加工対象物の表面近傍において、第2ガスのH₂Oのみを選択的に加熱することが可能となる。その結果第1ガスのTEOSの分子の解離がほとんど起こらないため、中間体であるシラノールを確実に生成することが可能となり、平坦性に優れたSiO₂膜の成膜が可能となる。また、SiO₂の成膜が成膜中に連続的に行なわれるため、リーク電流が小さく、絶縁耐性に優れるSiO₂膜の成膜が可能となる。

【0094】一方、第1ガスとしてF₂を含むガスを用い、第2ガスとしてH₂Oを含むガスを用いたならば、電磁波発生装置から発生されるマイクロ波によって、第2ガスのH₂Oのみを選択的に加熱することが可能となり、HF蒸気を用いずに、無水HFを用いた、選択酸化膜エッチングを行なうことが可能となる。

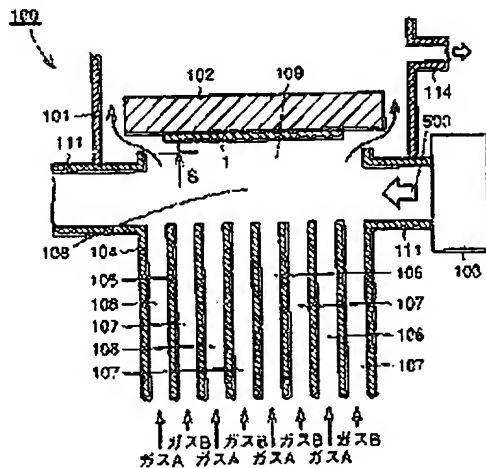
【0095】次に、この発明に基づいた表面処理方法においては、たとえば第1反応ガスとして、有機シラン化合物として、TEOSを用い、第2反応ガスとしてH₂Oを用い、第1および第2キャリアガスとして希ガスを用いた場合に、電磁波発生装置から発生させるたとえばマイクロ波によって、第2反応ガスのH₂Oのみを選択的に加熱することができる。その結果、第1反応ガスの

TEOSの分子の解離がほとんど起こらないため中間体であるシラノールを確実に生成することが可能となり、平坦性に優れた SiO_2 膜の成膜が可能となる。また、 SiO_2 の焼成が成膜中に連続的に行なわれるため、リーク電流が小さく絶縁耐性に優れた SiO_2 膜の成膜が可能となる。

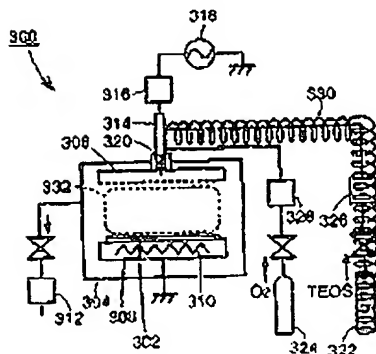
【0096】また、上記表面処理方法において、第2キャリアガスとして、 H_2O の質量よりも重いアルゴンまたはキセノンなどの希ガスを用いることによって、加熱された H_2O 分子との衝突が低減し、冷却されずに加工対象物近傍の反応空間に到達させることが可能となる。

【0097】一方、第1ガスとして F_2 ガスを含むガスを用い、第2ガスとして H_2O を含むガスを用いた場合、電磁波発生装置から発生されるマイクロ波によって、第2ガスの H_2O のみを選択的に加熱することが可能となり、 HF 蒸気を用いずに、無水 HF を使った選択酸化膜エッチングを行なうことが可能となる。 *

【図1】



【図5】



*【図面の簡単な説明】

【図1】 実施の形態1におけるCVD装置の断面図である。

【図2】 分散板の構造を示す斜視図である。

【図3】 実施の形態1におけるCVD装置の他の形態を示す断面図である。

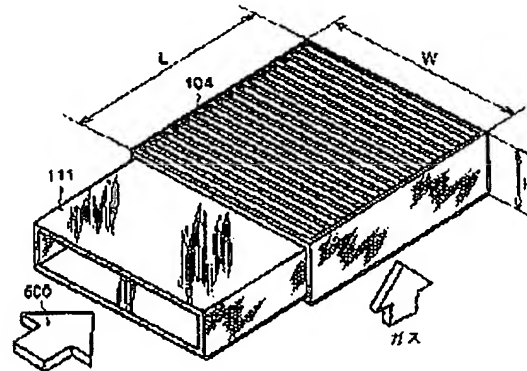
【図4】 実施の形態2におけるエッチング装置の断面図である。

【図5】 従来技術におけるプラズマCVD装置の構造を示す模式図である。

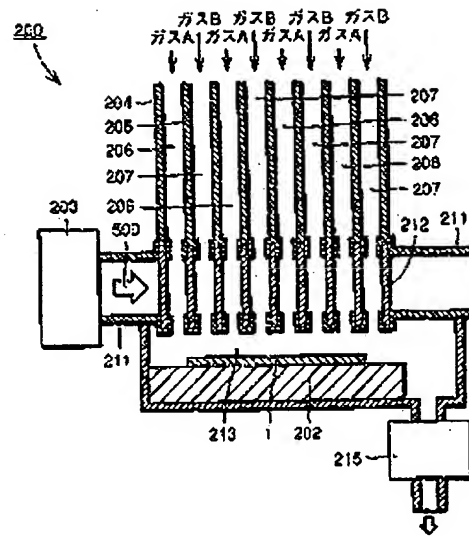
【符号の説明】

1 ウェハ、100 常圧CVD装置、101 チャンバ、102 ホルダ、103 マイクロ波発生装置、104 分散板、105 内部仕切り板、106 ガスA供給路、107 ガスB供給路、108 ガス反応室、109 反応ガス導出口、111 連絡路、112 誘導体仕切り板、150 常圧CVD装置、200 エッチング装置、500 マイクロ波。

【図2】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.